

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-007962

(43)Date of publication of application : 12.01.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/66

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-198212

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO
LTD

(22)Date of filing : 24.07.1997

(72)Inventor : TSUKAMOTO HISASHI
TABUCHI TORU
HARADA YASUSHI

(30)Priority

Priority number : 09106945

Priority date : 24.04.1997

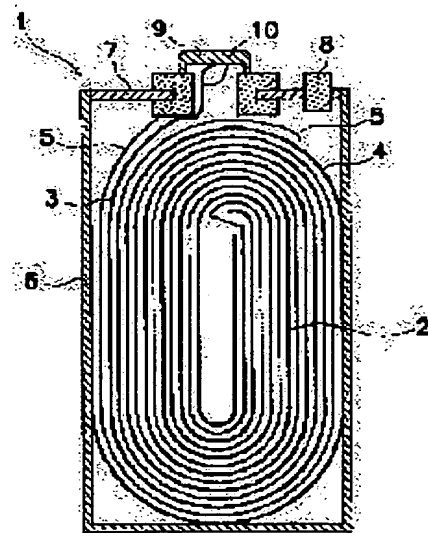
Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery that prevents corrosion of aluminum foil constituting a positive electrode collector being held in a nonaqueous electrolyte of electrolytic salt which never affects the environment adversely through the coating of the foil with aluminum fluoride for protection.

SOLUTION: The nonaqueous electrolyte of a secondary battery is composed of an electrolytic salt including lithium perfluoroalkyl sulfonate or perfluoroalkyl sulfonyl amid lithium, and the battery collector for a positive electrode 3 is composed of aluminum foil fluorinated so as to have a coat of aluminum fluoride. The coating of metallic members including the positive electrode collector and a lead 10 with fluoride for protection prevents their corrosion by the electrolytic salt in the nonaqueous electrolyte. This constitution enables the use in the electrolytic salt of lithium perfluoroalkyl sulfonate or perfluoroalkyl sulfonyl amid lithium being highly corrosive, to thus materialize a clean nonaqueous electrolyte secondary battery that causes no environmental pollution.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-7962

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月12日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

H 0 1 M 4/66
4/02
10/40

H 0 1 M 4/66
4/02
10/40

A
C
A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-198212

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月24日

(31) 優先権主張番号 特願平9-106945

(32) 優先日 平9(1997) 4月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72) 発明者 塚本 寿

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(72) 発明者 田淵 徹

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(72) 発明者 原田 泰志

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

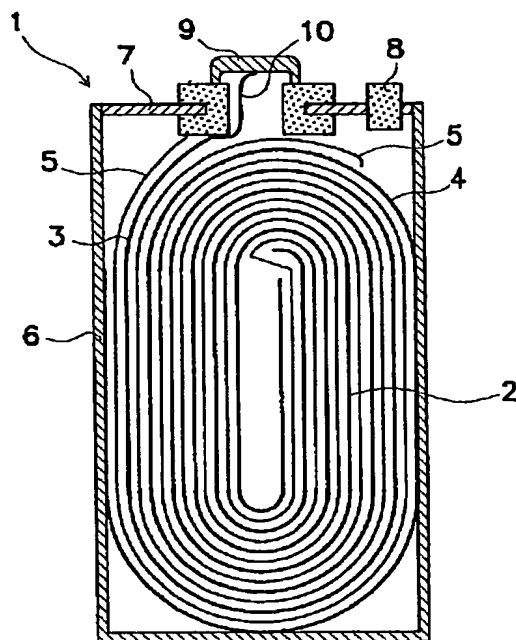
(74) 代理人 弁理士 河▲崎▼ 廣樹

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 環境に悪影響を与えることのない電解質塩の非水電解液を用いる場合に、正極の集電体であるアルミニウム箔の表面をフッ化アルミニウムの被膜で保護することにより、このアルミニウム箔が腐食されることのない非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 非水電解液に、ペロフルオロアルキルスルホン酸リチウム又はペロフルオロアルキルスルホンリアミドリチウムを含む電解質塩を用い、正極の集電体となるアルミニウム箔の表面にフッ化処理を施してフッ化アルミニウムの被膜を形成した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と電気的に接続された金属部材の表面に、フッ素化合物を主体とする被膜が形成されたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 非水電解質が、ペロフルオロアルキルスルホン酸リチウム又はペロフルオロアルキルスルホンアミドリチウムを含む電解質塩を用いたものであることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記金属部材が、アルミニウム材であると共に、前記被膜が、フッ化アルミニウムと酸化アルミニウムの混合物からなり、かつ、被膜表層部でフッ化アルミニウムが主体となるものであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記被膜が、前記金属部材の表面に予めフッ化処理を施すことにより形成されたものであることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 前記金属部材が正極の集電体とこれに接続されたリードであり、かつ、前記被膜が、この正極の集電体にリードが接続固定された後にフッ化処理を施すことにより形成されたものであることを特徴とする請求項4に記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 前記金属部材が正極の集電体とこれに接続されたリードであり、かつ、前記被膜が、この正極の集電体をシート材の状態でフッ化処理することにより形成されると共に、その後、このシート材を切断又は打ち抜きによって集電体形状に成形し、これにリードを接続固定した後に再度フッ化処理を施すことにより形成されたものであることを特徴とする請求項4に記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 前記被膜が、非水電解質中に含まれるフッ酸(HF)によって形成されたものであることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の急激な小形軽量化に伴い、その電源である電池に対しても、小形で軽量かつ高エネルギー密度を有し繰り返し充放電が可能な二次電池の開発への要求が高まっている。また、大気汚染や二酸化炭素の増加等の環境問題により、電気自動車の早期実用化が望まれており、高効率、高出力、高エネルギー密度、軽量等の特徴を有する優れた二次電池の開発が要望されている。

【0003】これらの要求を満たす二次電池としては、水溶液電解液を使用した二次電池の数倍のエネルギー密度を有することができる、非水電解液を使用した非水電

解質二次電池が実用化されている。例えば、正極にコバルト複合酸化物、ニッケル複合酸化物又はスピネル型リチウムマンガニ酸化物を用い、負極にリチウムの吸蔵・放出が可能なLi-Al合金や炭素材料等の種々のものを用いた長寿命な4V級非水電解質二次電池がこのようなものの例として挙げられる。この非水電解質二次電池は、非水電解液の有機溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン又はスルホラン等の高誘電率溶媒に、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート又はジエチルカーボネート等の低粘度溶媒を混合したものが用いられる。

【0004】また、従来は、非水電解液の電解質塩にイオン導電率の高さから六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を用いることが多かった。しかし、この六フッ化リン酸リチウムは、電池系内にある場合には支障は生じないが、電池容器が破壊されると、空気中の水分と激しく反応し生態系にとって悪影響の強いPF₆を生成するので、電池の廃棄処理が面倒になるという欠点がある。そこで、この六フッ化リン酸リチウムに代えて、ペロフルオロアルキルスルホン酸リチウムやペロフルオロアルキルスルホンアミドリチウムを用いることが提案されている。これらの電解質塩は、六フッ化リン酸リチウムに比べて遥かに化学的に安定であり、外気に触れても有害な物質を生成することがなく、しかも、六フッ化リン酸リチウムを用いた場合と諸性能においてほとんど遜色のない特徴を有するために、極めてクリーンで実用的な非水電解質二次電池を提供することができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記ペロフルオロアルキルスルホン酸リチウムやペロフルオロアルキルスルホンアミドリチウムを電解質塩に用いると、例えば正極の集電体にアルミニウムを使用した場合に、非水電解質二次電池の充放電に伴ってこのアルミニウムが腐食されるので、電池寿命が短くなるという問題が生じる。また、ペロフルオロアルキルスルホン酸リチウムやペロフルオロアルキルスルホンアミドリチウムに限らず、他の電解質塩の場合にも、程度の差はあれ同様の問題が生じ得る。さらに、正極の集電体は、アルミニウムに限らず、ステンレス鋼等の他の金属材料を用いた場合にも同様の問題が生じ、集電体に限らず、正極に接続されるリードやその他の金属部材においても腐食は発生し同様の問題が生じる。

【0006】本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、正極の集電体等の表面をフッ素化合物で被膜することにより、この正極の集電体等が腐食されるようなことのない非水電解質二次電池を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の非水電解

質二次電池は、上記課題を解決するために、①正極と電氣的に接続された金属部材の表面に、フッ素化合物を主体とする被膜が形成されたことを特徴とする。

【0008】①の手段によれば、正極に接続される金属部材の表面にフッ素化合物を主体とする被膜を形成するので、この金属部材が腐食されるようなことがなくなる。なお、フッ素化合物が絶縁性の高いものである場合、金属部材の表面がこのフッ素化合物だけで緻密に覆われると、電流は流れなくなる。このため、被膜は、フッ素化合物を主体とし、酸化物等が適度に混合した混合物であることが好ましい。

【0009】また、②前記①の非水電解質が、ペロフルオロアルキルスルホン酸リチウム又はペロフルオロアルキルスルホンアミドリチウムを含む電解質塩を用いたものであることを特徴とする。

【0010】②の手段によれば、特に正極の金属部材を腐食させ易いペロフルオロアルキルスルホン酸リチウム又はペロフルオロアルキルスルホンアミドリチウムを用いた場合にも、この金属部材を保護できるので、クリーンで実用的な非水電解質二次電池を提供することができるようになる。

【0011】さらに、③前記金属部材が、アルミニウム材であると共に、前記被膜が、フッ化アルミニウムと酸化アルミニウムの混合物からなり、かつ、被膜表層部でフッ化アルミニウムが主体となるものであることを特徴とする。

【0012】③の手段によれば、正極の集電体金属として、電解質塩に侵され易いアルミニウム材（アルミニウム合金を含む）を用いることができるようになる。アルミニウム材の表面をフッ化処理すると、この表面に既に形成されていた酸化アルミニウムの一部がフッ化アルミニウムに代わり、表層部ほどこのフッ化アルミニウムの割合が多くなる。フッ化アルミニウムは絶縁性が高いため、あまり緻密な膜とならないように酸化アルミニウムとの混合物によって被膜を形成する。ただし、耐腐食性を高めるために、被膜の表層部では、フッ化アルミニウムが主体となるようにする。

【0013】さらに、④前記①～③の被膜が、前記金属部材の表面に予めフッ化処理を施すことにより形成されたものであることを特徴とする。

【0014】④の手段によれば、正極の集電体等を予めフッ化処理しておき、これを電池組み立ての際に用いる。

【0015】さらに、⑤前記④の金属部材が正極の集電体とこれに接続されたリードであり、かつ、前記被膜が、この正極の集電体にリードが接続固定された後にフッ化処理を施すことにより形成されたものであることを特徴とする。

【0016】⑤の手段によれば、集電体やリードの表面に一括してフッ化処理を施すことができる。

【0017】さらに、⑥前記④の金属部材が正極の集電体とこれに接続されたリードであり、かつ、前記被膜が、この正極の集電体をシート材の状態でフッ化処理することにより形成されると共に、その後、このシート材を切断又は打ち抜きによって集電体形状に成形し、これにリードを接続固定した後に再度フッ化処理を施すことにより形成されたものであることを特徴とする。

【0018】⑥の手段の場合、集電体金属は、シート材の状態でフッ化処理されることにより連続的に強固な被膜を形成することができるが、その後の切断や打ち抜きによって成形されると、切断面の金属が露出することになる。そこで、リードの接続固定後に再度フッ化処理を施すことにより、この切断面にも被膜を形成すると共に、リードの表面にも同様に被膜を形成して腐食を確実に防止する。

【0019】さらに、⑦前記①～③の被膜が、非水電解液中に含まれるフッ酸によって形成されたものであることを特徴とする。

【0020】⑦の手段によれば、電池を組み立てて非水電解液を注入すると、この非水電解液中のフッ酸によって金属部材の表面にフッ素化合物の被膜が形成されるので、電池組み立て前のフッ化処理工程を省くことができる。

【0021】尚、本発明になる非水電解質二次電池においては、その構成として正極、負極、セパレータ及び非水電解液との組み合わせ、或いは、正極、負極、セパレータとしての有機又は無機固体電解質と、非水電解液との組み合わせであっても構わない。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

【0023】図1～図4は本発明の一実施形態を示すものであって、図1はフッ化処理を施したアルミニウム箔の表面からの深さに応じた構成原子の変化を示す図、図2はフッ化処理を施したアルミニウムのポテンシャルスウィープ試験の結果を示す図、図3はフッ化処理を施さないアルミニウムのポテンシャルスウィープ試験の結果を示す図、図4は繰り返し充放電を行うことによる放電容量の変化を示す図である。

【0024】本実施形態では、非水電解質二次電池の正極の集電体としてアルミニウムを使用した場合について説明する。この正極の集電体は、例えば厚さ20 μ mのアルミニウム箔を用いる。このアルミニウム箔は、予めフッ素ガス(F₂)中で加熱することによりフッ化処理を行い、表面にフッ化アルミニウムの被膜を形成しておく。ただし、アルミニウム箔の表面には、フッ化処理を行う前に酸化膜が形成されているので、実際には、この酸化膜の一部のみがフッ化アルミニウムに変化し酸化アルミニウムとの混合物となる。ただし、被膜の表層部では、フッ化アルミニウムが主体となるようにして耐腐食

性を高めるようにする。このようにして形成した被膜の表面からの深さに応じた構成原子の変化を測定した結果を図1に示す。表面から10nm程度までの表層部では、酸素原子Oよりもフッ素原子Fの方が多いので、フッ化アルミニウムが主体となっていることが分かる。また、これよりも深くなると、酸素原子Oの方がフッ素原子Fよりも多いので、酸化アルミニウムの割合が高くなり、しかも、これら酸化アルミニウムやフッ化アルミニウムの割合が減少して被膜が存在しなくなる。

【0025】なお、アルミニウム箔のフッ化処理は、このようなフッ素ガス中での熱処理に限らず、フッ酸やフッ化カーボンガス等を用いた任意の方法によることができる。正極は、このようにフッ化処理されたアルミニウム箔の集電体に、正極活物質として例えばリチウムコバルト複合酸化物を担持させることにより形成される。

【0026】負極は、例えば厚さ10μmの銅箔からなる集電体に負極活物質として黒鉛を担持させることにより形成される。また、セパレータは、例えば厚さ25μmのポリエチレン微多孔膜を用いる。これら正極と負極は、例えば巻回型の場合であれば、セパレータを介して巻回することにより発電要素を構成し、電池容器内に収納される。

【0027】非水電解質二次電池は、上記発電要素を収納した電池容器内に非水電解液を注入して密閉することにより構成される。非水電解液は、有機溶媒に電解質塩を混合したものであり、有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを4:6の体積比で混合したものを用いる。また、電解質塩としては、例えば0.2mol/lのLiPF₆（六フッ化リン酸リチウム）と0.8mol/lのLiN(SO₂C₂F₅)₂（ペロフルオロアルキルスルホンリアミドリチウムの一種）を混合したものを用いる。なお、ここでは、LiPF₆を少し含んだ電解質塩を用いたが、環境保護の立場からは、ペロフルオロアルキルスルホン酸リチウムやペロフルオロアルキルスルホンリアミドリチウムのみを用いる方が好ましい。また、LiPF₆に代えて、環境に悪影響を与えないLiBF₄又はLiClO₄等の塩を少し含ませるようにしてもよい。

【0028】上記構成の非水電解質二次電池は、非水電解液の電解質塩にLiPF₆をほとんど含まないか、又は、LiPF₆を全く含まないので、環境への悪影響を避けるために電池の廃棄処理が面倒になるというおそれなくなる。しかも、正極の集電体であるアルミニウム箔の表面には、予めフッ化アルミニウムの被膜が形成されているので、非水電解液の電解質塩にペロフルオロアルキルスルホン酸リチウムやペロフルオロアルキルスルホンリアミドリチウムを用いても、このアルミニウム箔が腐食されるようなことがなくなる。

【0029】例えば有機溶媒としてエチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(EMC)を

4:6(体積比)で混合したものを用い、電解質塩として1mol/lのLiN(SO₂C₂F₅)₂を混合したものをを用いた上記非水電解液中で、アルミニウムとリチウムのポテンシャルスウィープ試験を行った結果を図2と図3に示す。このポテンシャルスウィープ試験は、非水電解液中にアルミニウム箔とリチウム箔の電極を浸した状態で、これらの電極間に2.0Vから4.5V又は5.0Vまでの間の電圧を順に印加して1往復させた時の電極間の電流密度を検出したものである。ただし、図2では、正電極であるアルミニウム箔の表面に本実施形態で示したフッ化処理を施してフッ化アルミニウムの被膜を形成した場合を示し、図3ではフッ化処理を施さないアルミニウム箔を用いた従来例の場合を示す。

【0030】フッ化処理を施さないアルミニウム箔を用いた場合には、図3に示すように、電圧が3.5Vを超えた付近から電流密度が急激に上昇し、アルミニウム箔が溶解した。従来の非水電解質二次電池では、正極の集電体であるアルミニウム箔が充放電を繰り返す間に腐食されるので、電池寿命が著しく短い。しかし、本実施形態のフッ化処理を施したアルミニウム箔を用いた場合には、図2に示すように、電圧が5.0Vに達しても電流がほとんど流れず、アルミニウム箔は溶解しなかった。しかも、このことは、ポテンシャルスウィープ試験を多数サイクル繰り返しても変わりなかった。これは、アルミニウム箔の表面に通常形成される酸化膜に比べて、フッ化アルミニウムの被膜の耐酸化性が極めて高いためである。

【0031】また、例えば有機溶媒としてエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を1:1(体積比)で混合したものを用い、電解質塩としてLiPF₆を用いた非水電解液によって非水電解質二次電池を構成し、繰り返し電池の充放電を行うことによる容量保持率の変化を調べた結果を図4に示す。ここでは、正電極の集電体であるアルミニウム箔の表面に本実施形態で示したフッ化処理を施した非水電解質二次電池Aと、フッ化処理を施さないアルミニウム箔を用いた非水電解質二次電池Bとについて調べた。また、比較のために、電解質塩としてLiN(SO₂C₂F₅)₂を用いアルミニウム箔にフッ化処理を施した非水電解質二次電池Cについても調べた。

【0032】上記で用いた非水電解質二次電池A~Cの構造の一例を説明する。例えば、角形非水電解質二次電池1は、図5に示すように、負極集電体に負極活物質を塗布してなる負極4と、正極集電体に正極活物質を塗布してなる正極3とを、非水電解液を注入したセパレータ5を介して巻回し、電池ケース6に収納してなるものである。正極端子9は、安全弁8を設けた電池蓋7を電池ケース6にレーザ溶接することにより取り付けられ、正極リード10を介して正極3と接続される。負極4は、電極群2を挿入した際に、電池ケース6の内壁に接触させる

ことにより接続される。

【0033】このような負極4を構成する負極活物質としては、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料が使用される。炭素材料としては活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソフェーズ小球体、ポリフルフリルアルコール又は石油ピッチの焼成品、ポリシロキサン炭化物等あらゆる炭素材料を用いることが可能である。

【0034】このような炭素材料は、結晶性であっても非晶質であってもよい。結晶性の炭素としては、真密度が 2.10 g/cm^3 以上、好ましくは 2.18 g/cm^3 以上の黒鉛材料が好ましい。このような真密度を有する黒鉛材料は、X線回折法で得られる(002)面間隔が 0.340 nm 未満、好ましくは 0.335 以上 0.337 以下であり、(002)面のC軸結晶子厚が 14.0 nm 以上有している。

【0035】また、 3000°C 程度で熱処理されても黒鉛化しない炭素材料(難黒鉛化性炭素材料)も負極活物質として使用することができる。難黒鉛化性炭素材料としては、X線回折法で得られる(002)面間隔が 0.37 nm 以上、真密度が 1.70 g/cm^3 未満、空気中での示差熱分析(DTA)において 700°C 以下に1つ以上の発熱ピークを有するものが好ましい。

【0036】例えば、難黒鉛化性炭素材料を負極活物質として用いて負極4を形成する場合、まず石油ピッチに酸素を含む官能基を $10\sim20$ 重量%の量で導入し、酸素架橋させ、次いで、不活性ガス気流中で炭素化し、炭素前駆体を調整する。次いで、この炭素前駆体を例えば $900\sim1500^\circ\text{C}$ 程度の温度で焼成し、ガラス状炭素に近い性質の炭素材料を調整する。次いで、このようにして得られた炭素材料の粉末とポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを混合し、溶剤のN-メチルピロリドン等に分散させ、負極合剤スラリー(ペースト状)を調整する。この負極合剤スラリーを帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させた後、圧縮成形することにより、帯状の負極4が得られる。このような負極合剤の厚さは、各面とも、例えば、 $40\sim160\text{ }\mu\text{m}$ [例:各面とも $80\text{ }\mu\text{m}$]程度である。

【0037】正極活物質としては、一般式 LiMO_2 (M:Co, Ni, Mnの少なくとも1種を示す。)で示されるリチウム複合金属酸化物やリチウムを含んだ層間化合物等が挙げられ、中でも LiCoO_2 が高エネルギー密度を示すため好ましい。正極3は、例えば、炭素リチウム 1 mol に対して炭酸コバルト 2 mol 量で混合し、 $70\sim110^\circ\text{C}$ 程度の空気中で焼成し、 LiCoO_2 を得、次いで粒径 $5\sim30\text{ }\mu\text{m}$ 程度で微粉砕する。次いで、この LiCoO_2 微粒子と炭酸リチウムとの混合物と、導電材のグラファイトと、結着剤のポリフッ化ビニリデンとを混合して正極合剤を調整し、N-メチルピロリドンに分散させることにより、正極合剤ス

ラリーが得られる。このスラリーを帯状アルミニウム箔製正極集電体両面に塗布し乾燥させ、圧縮成形すれば所望の正極3が得られる。このような正極合剤厚は、上記負極4と同様である。このような正極3は、例えば5回程度充放電を繰り返して行った後の定常状態で、通常、負極活物質 1 g 当たり、 250 mAh 以上の充放電容量相当分の Li を含んでいる。

【0038】セパレータ5としては、例えば、厚さが $10\sim60\text{ }\mu\text{m}$ 程度で幅が $30\sim50\text{ nm}$ 程度の微多孔性ポリプロピレンフィルムが用いられる。なお、本発明に係る非水電解質二次電池は、電池の形状等は図5に示した上記のものに限定されず、コイン形又は円筒形であってもよい。

【0039】フッ化処理を施さない非水電解質二次電池Bの場合には、特に正極への影響が大きいペロフルオロアルキルスルホン酸リチウムやペロフルオロアルキルスルホンリアミドリチウムを電解質塩に用いなかった場合にも、充放電を繰り返すごとに放電容量がある程度減少するので、正極の腐食が進行していることが分かる。しかし、フッ化処理を施した非水電解質二次電池Aの場合には、この放電容量の減少の程度がわずかなものとなり、 LiPF_6 を電解質塩に用いた場合にも正極の腐食が抑制されることが分かる。そして、この放電容量の減少は、電解質塩として $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ を用いた非水電解質二次電池Cの場合とほとんど変わらないので、フッ化処理の効果が電解質塩の種類を問わないことは明らかである。また、溶媒についても種々のものについて調べたが、同様の効果が確認されている。いわゆるポリマー電解質を用いた電池においても同様の効果が認められた。よって溶媒の種類も問わない。

【0040】以上説明したように、本実施形態の非水電解質二次電池は、正極の集電体であるアルミニウム箔にフッ化処理を施してフッ化アルミニウムを主体とする被膜を形成することにより、充放電を繰り返してもこの正極が腐食されるようなことがなくなるので、電池寿命を長くすることができる。また、電解質塩にペロフルオロアルキルスルホン酸リチウムやペロフルオロアルキルスルホンリアミドリチウムを用いることができるようになるので、環境汚染のおそれのないクリーンな非水電解質二次電池を提供できるようになる。ただし、正極の腐食を抑制する効果は、これらペロフルオロアルキルスルホン酸リチウム等を電解質塩に用いた場合に限らないので、本発明は、他の電解質塩を用いた非水電解質二次電池にも同様に実施可能である。さらに、通常の液系の電解質だけでなく、固体電解質を用いた電池においても同様の効果が期待できる。

【0041】なお、上記実施形態では、正極の集電体であるアルミニウム箔に予めフッ化処理を施した場合について説明したが、このフッ化処理を非水電解液中で行うようにしてもよい。即ち、フッ化処理を施さないアルミ

ニウム箔を集電体として用いると共に、非水電解液中にわずかなフッ酸（HF）を含ませるようにすれば、この非水電解液の注入により、電池の組み立て後にアルミニウム箔の表面にフッ化アルミニウムの被膜が形成されるようになる。

【0042】また、上記実施形態では、正極の集電体に成形されたアルミニウム箔の表面にフッ化処理を施す場合について説明したが、より大きなシート材に予めフッ化処理を施しておき、これを切断や打ち抜きによって正極の集電体形状に成形するようにしてもよい。さらに、上記実施形態では、正極活物質を担持させて電極となる集電体の表面にのみフッ化処理を施す場合について説明したが、正極に接続されるリードや端子や電池容器等の他の金属部材にも同様にフッ化処理を施し腐食を防止するようにしてもよい。例えばアルミニウムを用いたリードを用いる場合には、正極となる集電体にこのリードをスポット溶接等により接続固定した後にフッ化処理を施せばよい。また、集電体のシート材に予めフッ化処理を施す場合には、これを切断や打ち抜きによって集電体形状に成形した際に、切断面に金属が露出してここから腐食されるおそれが生じる。そこで、このように予めフッ化処理を施した正極の集電体にリードを接続固定した後に、再度フッ化処理を施すことにより、正極の集電体の切断面やリードの表面にも被膜を形成して腐食を確実に防止することもできる。

【0043】さらに、上記実施形態では、正極の集電体等にアルミニウム材を用いた場合について説明したが、ステンレス鋼等の金属を用いた場合にも、同様にフッ化処理を行い腐食を防止することができる。このようなフッ化処理によって形成される被膜は、フッ素化合物のみからなる場合に限らず、フッ素化合物を主体とし酸化物等を含むものであればよい。即ち、アルミニウム材の場合と同様に、フッ素化合物のみでは導電性を確保することができなくなる場合があるので、酸化物等との混合物によって被膜を形成することもできる。また、アルミニウム材の場合と同様に、金属材料の表面に自然に酸化膜が形成される場合があるので、これをフッ化処理した場

合に、被膜がフッ素化合物と酸化物との混合物になる場合もある。

【0044】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の非水電解質二次電池によれば、正極の集電体やリード等の金属部材の表面をフッ素化合物の被膜によって保護するので、非水電解質の電解質塩による腐食を防止することができる。しかも、特にこの腐食のおそれが強いペロフルオロアルキルスルホン酸リチウムやペロフルオロアルキルスルホンリアミドリチウムを電解質塩に用いることができるので、環境汚染のおそれのないクリーンな非水電解質二次電池を提供できるようになる。また、特に腐食され易いアルミニウム材を正極の集電体やリード等に用いることができるので、電池重量を軽減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態を示すものであって、フッ化処理を施したアルミニウム箔の表面からの深さに応じた構成原子の変化を示す図である。

【図2】本発明の一実施形態を示すものであって、フッ化処理を施したアルミニウムのポテンシャルスイープ試験の結果を示す図である。

【図3】本発明の比較例を示すものであって、フッ化処理を施さないアルミニウムのポテンシャルスイープ試験の結果を示す図である。

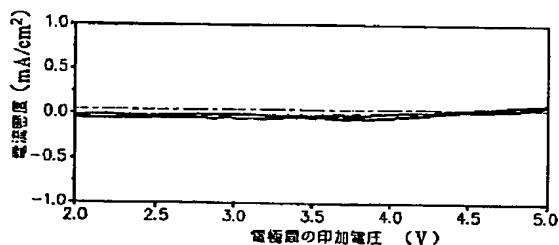
【図4】本発明の一実施形態を示すものであって、繰返し電池の充放電を行うことによる容量保持率の変化を示す図である。

【図5】本発明の一実施形態を示すものであって、非水電解質二次電池の構造を示す縦断面図である。

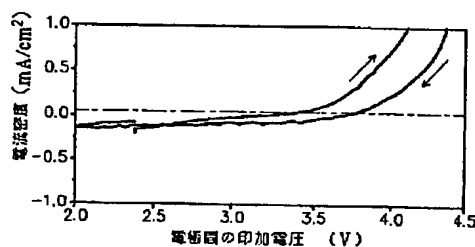
【符号の説明】

- 3 正極
- 6 電池ケース
- 7 電池蓋
- 9 正極端子
- 10 正極ソード

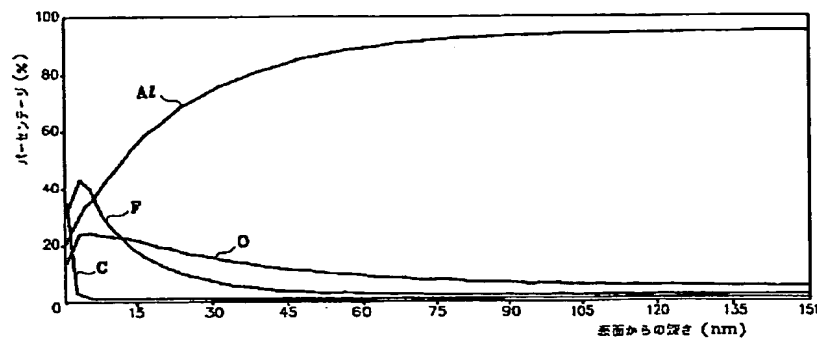
【図2】



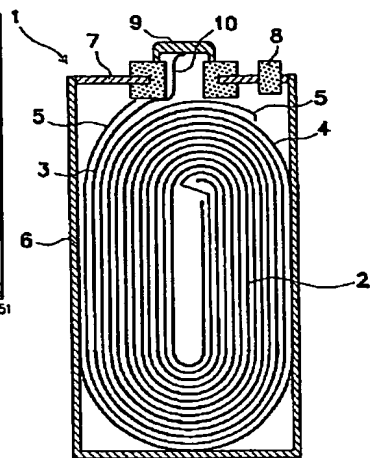
【図3】



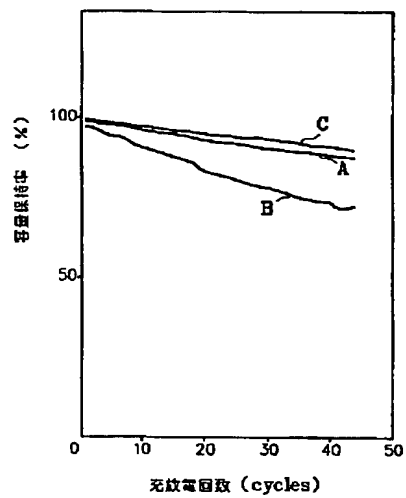
【図1】



【図5】



【図4】



This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)